FENT COOPERATION TREA !

To:

Erom the	INTERNATIONAL	BUREAU
rom me	THE LEWIS TO LANGE	

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office

Box PCT
Washington D.6

Washington, D.C.20231 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year) 11 September 2000 (11.09.00)	in its capacity as elected Office
International application No. PCT/DE00/00329	Applicant's or agent's file reference WO 1583 Px
International filing date (day/month/year) 03 February 2000 (03.02.00)	Priority date (day/month/year) 15 February 1999 (15.02.99)
Applicant	
VORTKORT, Jörg et al	

1.	The designated Office is hereby notified of its election made:
	X in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
	10 July 2000 (10.07.00)
	in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2.	The election X was
	was not
	made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

R. Forax

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

PATENT COOPERATION TREATY

Translation 091918613

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference WO 1583 Px	FOR FURTHER ACTION	SeeNotificat Examination	ionofTransmittalofInternational Preliminary Report (Form PCT/IPEA/416)			
International application No.	International filing date (day/n	nonth/year)	Priority date (day/month/year)			
PCT/DE00/00329	03 February 2000 (03	1				
International Patent Classification (IPC) or no C08L 23/16	ational classification and IPC					
Applicant						
P	HOENIX AKTIENGESEI	LLSCHAFT				
 This international preliminary examinand is transmitted to the applicant according. 	nation report has been prepared cording to Article 36.	by this Interna	ational Preliminary Examining Authority			
2. This REPORT consists of a total of	4 sheets, including	g this cover sh	eet.			
amended and are the basis for	ed by ANNEXES, i.e., sheets of this report and/or sheets contain Administrative Instructions unde	ing rectificati	n, claims and/or drawings which have been ons made before this Authority (see Rule			
These annexes consist of a total	al of 10 sheets.					
3. This report contains indications relati	ng to the following items:					
Basis of the report						
II Priority						
III Non-establishment of	opinion with regard to novelty,	inventive step	and industrial applicability			
IV Lack of unity of inver	ntion					
V Reasoned statement u citations and explanat	nder Article 35(2) with regard to ions supporting such statement	novelty, inve	entive step or industrial applicability:			
VI Certain documents cit	ed		RECEIVED			
VII Certain defects in the	international application		FEB 1 3 2002			
VIII Certain observations of	on the international application		LER I 0 5005			
			TC 1700			
Date of submission of the demand	Date of co	ompletion of t	his report			
10 July 2000 (10.07.00))	14 M	ay 2001 (14.05.2001)			
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorize	ed officer				
Facsimile No.	Telephon	e No.				

International application No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT/DE00/00329

<u> </u>	is of the r		
1. Wi	th regard	to the elements of the international application:*	
	the int	iternational application as originally filed	
	the de	escription:	
	pages	1, 2, 6-12	, as originally filed
	pages		C1 1 11 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
	pages		23 February 2001 (23.02.2001)
\boxtimes	the cla	aims:	
	pages		. as originally filed
	pages		
	pages		, filed with the demand
	pages		23 February 2001 (23.02.2001)
	the dra	awings:	
	pages		as originally filed
	pages		
	pages	, filed with the letter of	, med with the demand
	the seque	ence listing part of the description:	
لــا	pages	·	
	pages		, as originally filed
	pages	, filed with the letter of	, filed with the demand
3			
	se elemeni	to the language, all the elements marked above were available or furnished to the nal application was filed, unless otherwise indicated under this item. Its were available or furnished to this Authority in the following language are usuage of a translation furnished for the purposes of international search (under Ru	which is:
		guage of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).	16 25.1(0)).
		nguage of the translation furnished for the purposes of international preliminary	examination (under Rule 55.2 and/
8. Witl preli	n regard minary ex	to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the internat xamination was carried out on the basis of the sequence listing:	ional application, the international
	containe	ned in the international application in written form.	
\square	filed tog	gether with the international application in computer readable form.	
닏	furnishe	ed subsequently to this Authority in written form.	
	furnishe	ed subsequently to this Authority in computer readable form.	
	The sta	atement that the subsequently furnished written sequence listing does not tional application as filed has been furnished.	go beyond the disclosure in the
	The stat	atement that the information recorded in computer readable form is identical rnished.	to the written sequence listing has
	The ame	endments have resulted in the cancellation of:	
		the description, pages	
		the claims, Nos.	
	I I	the drawings, sheets/fig	
	This repo	ort has been established as if (some of) the amendments had not been made, sinche disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**	ce they have been considered to go
Replai in thi. and 70	ο Γερυπι (heets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitati as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not	ion under Article 14 are referred to contain amendments (Rule 70.16
Any re	placemen	nt sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexe	ed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

nternational application No.
PCT/DE 00/00329

V.	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
	citations and explanations supporting such statement

1.	Statement			
	Novelty (N)	Claims	1-18	YES
		Claims		NO NO
	Inventive step (IS)	Claims	1-18	YES
		Claims		NO NO
	Industrial applicability (IA)	Claims	1-18	YES
		Claims		NO

2. Citations and explanations

Thermoplastic compositions ("vulcanizates") consisting of the four components (A) to (D) as indicated in supplemented Claim 1 are not described in the prior art, including D1 (EP-A-O 092 318; see claims and examples) and are therefore novel (PCT Article 33(2)).

These new compositions are economical (they can be produced without greater process-related outlays), present little tendency to discolouration at weathering and have improved mechanical properties (see data in Table 2 on page 12).

The cited documents neither alone nor in combination in any way indicate how the known products could be modified in an obvious way in order to arrive at the advantageous properties of the new compositions.

The subject matter of the application therefore also involves an inventive step (PCT Article 33(3)).

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts		er die Übermittlung des internationalen
WO 1583 Px	VORGEHEN Recherchenberichts zutreffend, nachstel	: (Formblatt PCT/İSA/220) sowie, soweit nender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
PCT/DE 00/00329	(Tag/Monat/Jahr) 03/02/2000	15/02/1999
Anmelder	<u> </u>	
PHOENIX AKTIENGESELLSCHAFT	et al.	
Dieser internationale Recherchenbericht wurd		e erstellt und wird dem Anmelder gemäß
Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Int	ernationalen Büro übermittelt.	
Dieser internationale Recherchenbericht umfa	.Bt insgesamt 3 Blätter.	
1 555	reils eine Kopie der in diesem Bericht genann	ten Unterlagen zum Stand der Technik bei.
Grundlage des Berichts		_
	rnationale Recherche auf der Grundlage der ir ereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nich	
Die internationale Recherch Anmeldung (Regel 23.1 b)) (eingereichten Übersetzung der internationalen
		er Aminosäuresequenz ist die internationale
	equenzprotokolls durchgeführt worden, das dung in Schriflicher Form enthalten ist.	
	onalen Anmeldung in computerlesbarer Form	eingereicht worden ist.
	n in schriftlicher Form eingereicht worden ist.	
bei der Behörde nachträglich	n in computerlesbarer Form eingereicht worde	en ist.
	nträglich eingereichte schriftliche Sequenzprot m Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorge	
Die Erklärung, daß die in co wurde vorgelegt.	mputerlesbarer Form erfaßten Informationen o	dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen,
2. Bestimmte Ansprüche hab	en sich als nicht recherchierbar erwiesen	(siehe Feld I).
· = ·	der Erfindung (siehe Feld II).	(diene i ela i).
	,	
4. Hinsichtlich der Bezelchnung der Erfin	dung	
X wird der vom Anmelder eing	ereichte Wortlaut genehmigt.	
wurde der Wortlaut von der	Behörde wie folgt festgesetzt:	
		•
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung		
I [A]	ereichte Wortlaut genehmigt.	
	gel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fas: ·innerhalb eines Monats nach dem Datum der ellungnahme vorlegen.	
	st mit der Zusammenfassung zu veröffentliche	en: Abb. Nr
wie vom Anmelder vorgesch	lagen	keine der Abb.
weil der Anmelder selbst kei	ne Abbildung vorgeschlagen hat.	_
weil diese Abbildung die Erfi	ndung besser kennzeichnet.	
		i i

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int .tional Application No PCT/DE 00/00329

			
A. CLASSI IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C08L23/16 C08L91/00 C08L21/	00	
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	cation and IPC	
	SEARCHED		
	ocumentation searched (classification system followed by classifical ${\tt C08L}$	tion symbols)	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields se	arched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data ba	ase and, where practical, search terms used	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	levant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 092 318 A (EXXON RESEARCH E CO) 26 October 1983 (1983-10-26) abstract; claims 1-17 page 2, line 34,35 page 4, line 32-34 page 6, line 1,2,20 page 7, line 10 page 9, line 15,18-20 page 10, line 17-31	NGINEERING :	1-7,9
Υ	EP 0 216 193 A (BAYER AG) 1 April 1987 (1987-04-01) abstract; claims 1-7 page 2, line 23,24,29 page 3, line 7,8 page 1, line 27,28 page 3, line 13-18	-/	1-9
χ Furth	ner documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed to	annex.
Special cal	tegories of cited documents:		
"A" docume consid	regones or cited documents: Int defining the general state of the art which is not lead to be of particular relevance locument but published on or after the international	 T' later document published after the inten or priority date and not in conflict with it cited to understand the principle or the invention X' document of particular relevance; the ck 	ne application but ory underlying the
filing d		cannot be considered novel or cannot be involve an inventive step when the doc	e considered to
which i citation	is cited to establish the publication date of another or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the cla cannot be considered to involve an inve	nimed invention entive step when the
other n	•	document is combined with one or mor ments, such combination being obvious in the art	
	nt published prior to the international filing date but an the priority date claimed	in the art. *8° document member of the same patent fa	mily
Date of the a	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sear	ch report
26	5 June 2000	06/07/2000	·
Name and m	nailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nj.	Rongmans	
	Fax: (+31-70) 340-3016	Bergmans, K	i

1



Int .tional Application No PCT/DE 00/00329

		PCT/DE 00/00329				
C.(Continua	(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.				
Y	EP 0 735 091 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 2 October 1996 (1996-10-02) abstract; claims 1-28 page 5, line 45-59 page 8, line 50-60	1-9				
Y	EP 0 850 991 A (ADVANCED ELASTOMER SYSTEMS) 1 July 1998 (1998-07-01) page 5, line 49-54 abstract; claims 1-21	10-20				
Υ .	US 5 384 366 A (PAGANELLI GUIDO) 24 January 1995 (1995-01-24) abstract; claims 1-24	10-20				
	·					

1

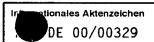
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int .tional Application No PCT/DE 00/00329

	atent document d in search report	i	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
FP	0092318	Α	26-10-1983	US	4774277 A	27-09-1988
	0002020			CA	1193379 A	10-09-1985
				DE	3379333 D	13-04-1989
				ES	520996 D	01-05-1985
				ES	8504881 A	16-07-1985
				JP	7100748 B	01-11-1995
				JP	58176230 A	15-10-1983.
EP	0216193	Α	01-04-1987	DE	3532357 A	19-03-1987
				AT	44543 T	15-07-1989
				CA	1269780 A	29-05-1990
				DE	3664333 D	17-08-1989
				ES	2002313 A	01-08-1988
				JP	8032808 B	29-03-1996
				JP	62062847 A	19-03-1987
				US	4745149 A	17-05-1988
EP	0735091	Α	02-10-1996	JP	8269259 A	15-10-1996
				ĐE	69605704 D	27-01-2000
				0E	69605704 T	08-06-2000
EP	0850991	А	01-07-1998	AU	717035 B	16-03-2000
				AU	4930297 A	02-07-1998
				BR	9706475 A	18-05-1999
				CA	2223190 A	30-06-1998
				JP	10195253 A	28-07-1998
				US	5952425 A	14-09-1999
US	5384366	Α	24-01-1995	ΙT	1255235 B	20-10-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08L23/16 C08L91/00 C08L21/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) $IPK \ 7 \ CO8L$

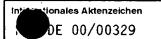
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 092 318 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 26. Oktober 1983 (1983-10-26) Zusammenfassung; Ansprüche 1-17 Seite 2, Zeile 34,35 Seite 4, Zeile 32-34 Seite 6, Zeile 1,2,20 Seite 7, Zeile 10 Seite 9, Zeile 15,18-20 Seite 10, Zeile 17-31	1-7,9
Y	EP 0 216 193 A (BAYER AG) 1. April 1987 (1987-04-01) Zusammenfassung; Ansprüche 1-7 Seite 2, Zeile 23,24,29 Seite 3, Zeile 7,8 Seite 1, Zeile 27,28 Seite 3, Zeile 13-18	1-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie		
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeidedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 	 "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist 		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts		
26. Juni 2000	06/07/2000		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter		
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340–3016	Bergmans, K		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



0/5	ALC WECENTLIGHT AND FOR HEAT A COMME		7 00329
C.(Fortsetz Kategorie°	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	andan Taila	Betr. Anspruch Nr.
Kategorie	Bezeichlung der Veröhentlichung, soweit erfordenlich unter Angabe der in Betrachtköhlich	enden relie	betr. Anspruch Nr.
Υ	EP 0 735 091 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 2. Oktober 1996 (1996-10-02) Zusammenfassung; Ansprüche 1-28 Seite 5, Zeile 45-59 Seite 8, Zeile 50-60		1-9
Υ	EP 0 850 991 A (ADVANCED ELASTOMER SYSTEMS) 1. Juli 1998 (1998-07-01) Seite 5, Zeile 49-54 Zusammenfassung; Ansprüche 1-21		10-20
Y	US 5 384 366 A (PAGANELLI GUIDO) 24. Januar 1995 (1995-01-24) Zusammenfassung; Ansprüche 1-24 		10-20
			,
·			
	·		

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

f n on patent family members

DE 00/00329

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0092318 A	26-10-1983	US 4774277 A CA 1193379 A DE 3379333 D ES 520996 D ES 8504881 A JP 7100748 B JP 58176230 A	27-09-1988 10-09-1985 13-04-1989 01-05-1985 16-07-1985 01-11-1995 15-10-1983
EP 0216193 A	01-04-1987	DE 3532357 A AT 44543 T CA 1269780 A DE 3664333 D ES 2002313 A JP 8032808 B JP 62062847 A US 4745149 A	19-03-1987 15-07-1989 29-05-1990 17-08-1989 01-08-1988 29-03-1996 19-03-1987 17-05-1988
EP 0735091 A	02-10-1996	JP 8269259 A DE 69605704 D DE 69605704 T	15-10-1996 27-01-2000 08-06-2000
EP 0850991 A	01-07-1998	AU 717035 B AU 4930297 A BR 9706475 A CA 2223190 A JP 10195253 A US 5952425 A	16-03-2000 02-07-1998 18-05-1999 30-06-1998 28-07-1998 14-09-1999
US 5384366 A	24-01-1995	IT 1255235 B	20-10-1995

REC'D 15 11

WIPO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

						•		
Aktenzeiche	n des	Anmelders oder Anwalts	WEITERES VORCE	WEN		ung über die Übersendung des internationalen		
WO 1583	Px		WEITERES VORGE	HEN	vorläufigen	Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)		
Internationa	les Ak	tenzeichen	Internationales Anmelded	atum <i>(Tag</i>	/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag)		
PCT/DE0	0/00	329	03/02/2000			15/02/1999		
Internationa C08L23/1		entklassifikation (IPK) oder	nationale Klassifikation und	IPK				
Anmelder								
PHOENIX	AK	TIENGESELLSCHAFT	et al.					
1. Dieser Behöre	inter de er	rnationale vorläufige Prü stellt und wird dem Anm	fungsbericht wurde von delder gemäß Artikel 36 ü	der mit d ibermitte	er internation	nalen vorläufigen Prüfung beauftragten		
2. Dieser	BEF	RICHT umfaßt insgesamt	t 4 Blätter einschließlich	dieses l	Deckblatts.			
ur	Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).							
Diese	Anla	gen umfassen insgesam	t 10 Blätter.					
3. Diesei	r Beri	cht enthält Angaben zu f	folgenden Punkten:					
1	\boxtimes	Grundlage des Berichts	•					
II		Priorität						
111		Keine Erstellung eines	Gutachtens über Neuhe	it, erfind	erische Tätig	gkeit und gewerbliche Anwendbarkeit		
IV		Mangelnde Einheitlichk						
V	×	Begründete Feststellun gewerblichen Anwendb	ig nach Artikel 35(2) hins barkeit; Unterlagen und E	sichtlich (Erklärung	der Neuheit, jen zur Stüt:	der erfinderischen Tätigkeit und der gemeinder seine zung dieser Feststellung		
VI								
VII		-	internationalen Anmeldu	ıng				
VIII		Bestimmte Bemerkung	en zur internationalen Ar	nmeldun	g			
Datum der Einreichung des Antrags					er Fertigstellu	ing dieses Berichts		
10/07/200	00			14.05.20	001			
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:					ächtigter Bedi	ensteter (September 1977)		
<u></u>	Euro D-80	ppäisches Patentamt 0298 München		Lux, R		Alband State		
- 3		+49 89 2399 - 0 Tx: 523656 +49 89 2399 - 4465	3 epmu d	Tel. Nr.	+49 89 2399 8	8593		

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/00329

l.	Grundlage des Berichts								
1.	Hinsichtlich der Bestandteile der internationalen Anmeldung (<i>Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)): Beschreibung, Seiten:</i>								
	1,2,	6-12	ursprüngliche Fassung						
	3,3a	,4,5	eingegangen am	24/02/2001	mit Schreiben vom	23/02/2001			
	Pate	entansprüche, Nr.	:						
1-18 eingegangen am 24/02/2001					mit Schreiben vom	23/02/2001			
2.	 Hinsichtlich der Sprache: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist. Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um 								
	die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).								
		die Veröffentlichur	ngssprache der internationalen	Anmeldung (n	ach Regel 48.3(b)).				
	die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worde ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).								
3.	. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:								
	☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.								
	zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.								
	bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.								
		bei der Behörde n	achträglich in computerlesbarer	Form eingere	eicht worden ist.				
	 □ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den ○ Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt. 								
	□ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.								

☐ Beschreibung,

☐ Ansprüche,

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

Seiten:

Nr.:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/00329

		Zeichnungen,	Blatt:					
5.	Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).							
	(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen;sie sind diesem Bericht beizufügen).							
6.	Etwa	aige zusätzliche Beme	erkungen:					
V.	Beg gew	ründete Feststellung erblichen Anwendb	g nach Arti arkeit; Unte	kel 35 erlage	(2) hinsichtli n und Erklär	ch der Neuheit, d ungen zur Stützu	der erfinderisch ing dieser Fests	en Tätigkeit und der tellung
1.	Fest	tstellung						
	Neu	heit (N)		Ja: Nein:	Ansprüche Ansprüche	1-18		
	Erfir	nderische Tätigkeit (E	T)	Ja: Nein:	Ansprüche Ansprüche	1-18		
	Gew	verbliche Anwendbark		Ja: Nein:	Ansprüche Ansprüche	1-18		

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Thermoplastische Zusammensetzungen ("Vulkanisate") bestehend aus den vier Komponenten (A) bis (D) entsprechend dem ergänzten Anspruch 1, sind im Stand der Technik, auch nicht in D1 (EP-A-0 092 318; siehe Ansprüche und Beispiele), vorbeschrieben und somit neu (Art. 33 (2) PCT).

Diese neuen Zusammensetzungen sind kostengünstig (herstellbar ohne erhöhten verfahrenstechnischen Aufwand) und zeigen geringe Verfärbungsneigung bei Bewitterung, als auch verbesserte mechanische Eigenschaften (siehe Daten in Tabelle 2 auf Seite 12).

Die zitierten Dokumente, individuell oder in beliebiger Kombination betrachtet, liefern keine Hinweise, wie die bekannten Produkte in naheliegenderweise modifiziert werden könnten, um zu den vorteilhaften Eigenschaften der neuen Zusammensetzungen zu gelangen.

Somit beruht der Anmeldungsgegenstand auch auf einer erfinderischen Tätigkeit (Art. 33 (3) PCT).

ق

-3-

Die Zugabe von Styrolblockcopolymeren, die ebenfalls zu einer Reduzierung der Härte führt, ist teuer und reduziert zudem die Bewitterungsstabilität.

In der nachfolgend aufgeführten Patentliteratur werden Rezepturen und Verfahrensvarianten vorgestellt, die die Fertigung von thermoplastischen Vulkanisaten erlauben. In der EP-A-0 757 077 ist ein sehr weiches thermoplastisches Vulkanisat (< 60 Shore A, bevorzugt < 45 Shore A) beschrieben. Dieses Vulkanisat besteht aus zwei vulkanisierten Kautschuken EPDM und BR bzw. SBR bzw. CR und einer größeren Menge Prozeßöl. Die vulkanisierten Kautschuke liegen als fein verteilte disperse Phase in der Thermoplastmatrix vor. In WO-A-97/39059 wird ein weiches thermoplastisches Vulkanisat mit teilvernetzer Kautschukphase vorgestellt, welches bevorzugt aus einem thermoplastischen Polyethylen oder Polypropylen (Homo- bzw. Copolymer), einem amorphen Polypropylen und einem EPDM bzw. BR-Kautschuk besteht. Die Zugabe des amorphen Polypropylen findet bevorzugt erst nach der dynamischen Vulkanisation des Kautschuks statt.

(Seite 3a) -

Da die bisher bekannten thermoplastischen Vulkanisate mit den Nachteilen eines höheren verfahrenstechnischen Aufwandes und/oder hohen Kosten verbunden sind, liegt nun der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein kostengünstigeres, weiches thermoplastisches Vulkanisat zu entwickeln, welches eine geringere Verfärbungsneigung bei Bewitterung aufweist.

Gelöst wird diese Aufgabe gemäß Patentanspruch 1 durch ein thermoplastisches Vulkanisat mit einer Zusammensetzung gemäß Patentanspruch 1, wobei in den Patentansprüchen 2 bis Ž zweckmäßige Werkstoffparameter genannt sind.

Darüber hinaus besteht die Aufgabe der Erfindung darin, das erfindungsgemäße thermoplastische Vulkanisat ohne erhöhten verfahrenstechnischen Aufwand herzustellen.

In diesem Zusammenhang beinhalten die Patentansprüche 10 bis 20 zweckmäßige Verfahrensschritte.



- 3a -

Schließlich wird noch auf die EP-A-0 092 318 verwiesen, wobei in dieser Offenlegungsschrift ein Thermoplast-Blend aus einem Polyolefin und einem elastomeren Weichmacher vorgestellt wird. Dabei ist die wesentliche Zielsetzung, hochwertige Polypropylen-Folien auf Polyethylen-Verarbeitungsmaschinen herstellen zu können.

AMENDED SHEET

THIS PAGE BLAINE IUSE

Das erfindungsgemäße thermoplastische Vulkanisat und das Verfahren zu seiner Herstellung wird nun im folgenden näher beschrieben.

Gemäß Patentanspruch 1 besteht das thermoplastische Vulkanisat aus vier Komponenten (A, B, C, D), nämlich:

- einem thermoplastischen Kunststoff (A);
- einem im wesentlichen unvernetzten Polyethylen (B);
- einem mindestens teilvulkanisierten Kautschuk (C) und
- einem Weichmacher (D);

sowie ferner aus üblichen Mischungsingredienzien (E), wobei nun die einzelnen Werkstoffgruppen detaillierter vorgestellt werden.

Thermoplastischer Kunststoff (A)

Verwendet werden können hier beliebige thermoplastische Kunststoffe, beispielsweise Polystyrol, Polyamid, Polyester oder Polypropylen, u.a. in Form von Kunststoffgemischen. Der bevorzugt eingesetzte Kunststoff ist ein Polypropylen auf der Basis eines Homopolymeren, Blockpolymeren oder Copolymeren, vorzugsweise wiederum in Verbindung mit einer hohen Kristallinität.

Der Anteil des thermoplastischen Kunststoffes beträgt 5 bis 20 Gew.-%, und zwar bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

Unvernetztes Polyethylen (B)

Das im wesentlichen unvernetzte Polyethylen ist vorzugsweise ein VLDPE (Very Low Densitiy Polyethylen) mit einer Dichte von 0,88 bis 0,91 g/cm³ bei 20°C und/oder ein ULDPE (Ultra Low Density Polyethylen) mit einer Dichte von 0,85 bis 0,88 g/cm³ bei 20°C.

Der Anteil des unvernetzten Polyethylens beträgt zweckmäßigerweise 5 bis 25 Gew.-% bzw. 5 bis 15 Gew.-%, und zwar ebenfalls bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

Vulkanisierter Kautschuk (C)

Eingesetzt werden können verschiedene Kautschuktypen, beispielsweise auf Basis Naturkautschuk (NR), Butylkautschuk (BR), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Nitrilkautschuk (NBR) oder eines Etyhlen-Propoylen-Dien-Mischpolymerisates (EPDM), wobei auf die Verträglichkeit mit dem thermoplastischen Kunststoff (A) zu achten ist, insbesondere in bezug auf die Phaseninversion.

Der eingesetzte Kautschuk ist bevorzugt ein EPDM-Kautschuk. Der dritte Monomer kann Hexadien-1,4, Dicylopentadien oder insbesondere Ethyliden-Norbonen sein.

Der mindestens teilvulkanisierte Kautschuk (C) weist zweckmäßigerweise einen Verneztungsgrad > 90 %, insbesondere > 95 %, auf. Eine Methode zur Bestimmung des Vernetzungsgrades wird in dem Patent US-A-4 311 628 beschrieben.

Der beverzugte Mengenanteil des Kautschuks beträgt 30 bis 50 Gew.-%, und zwar ebenfalls bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

Weichmacher (D)

Zum Verstrecken des Kautschuks kann jeder geeignete Weichmacher eingesetzt werden. Zum Verstrecken des EPDM-Kautschuks werden insbesondere paraffinische oder naphthalische Öle verwendet. In diesem Zusammenhang ist das Weichmacheröl zweckmäßigerweise ein paraffinisches Öl mit einem Aromatenanteil < 4 Gew.-%, und zwar bezogen auf die Gesamtmasse des Weichmachers. Insbesondere wird jedoch ein aromatenfreies paraffinisches Weichmacheröl verwendet.

Der Mengenanteil an Weichmacher beträgt beverzugt 25 bis 40 Gew.-% bzw. 25 bis 50 Gew.-%, und zwar wiederum bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

Patentansprüche

Thermoplastisches Vulkanisat, bestehend aus vier-Komponenten (A, B, C, D), nämlich:

- einem thermoplastischen Kunststoff (A),
- einem im wesentlichen unvernetzten Polyethylen (B),
- (Seite 13a) einem mindestens teilvulkanisierten Kautschuk (C) und
 - einem Weichmacher (D);
 sowie ferner aus üblichen Mischungsingredienzien (E), wobei die Mischung
 bis 20 Gew.-% thermoplastischen Kunststoff (A) enthält, und zwar bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).
 - 2. Thermoplastisches Vulkanisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung bezüglich der vier Komponenten (A, B, C, D) folgende Mengenanteile aufweist:

thermoplastischer Kunststoff (A 5 bis 20 Gew.-% 5 Gew.-% Polyethylen (B) 25 bis 30 bis 50 Gew.-% Kautschuk (C) 40 25 Gew.-% *bis* Weichmacher (D)

3. Thermoplastisches Vulkanisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung bezüglich der vier Komponenten (A, B, C, D) folgende Mengenanteile aufweist

thermoplastischer Kunststoff (A) 5 bis 20 Gew.-%

Pølyethylen (B) 15 bis 5 Gew.-%

Kautschuk (C) 30 bis 50 Gew.-%

Weichmacher (D) 50 bis 25 Gew. %

- 1. Thermoplastisches Vulkanisat, bestehend aus vier Komponenten (A, B, C, D), nämlich:
 - einem thermoplastischen Kunststoff (A);
 - einem im wesentlichen unvernetzten Polyethylen (B);
 - einem Kautschuk (C), der einen Vernetzungsgrad > 90 % aufweist und in bezug auf die Phaseninversion verträglich mit dem thermoplastischen Kunststoff (A) ist; und
 - einem Weichmacher (D);
 sowie ferner aus üblichen Mischungsingredienzien (E), umfassend wenigstens
 einen Vernetzer bzw. ein Vernetzungssystem, wobei die Mischung bezogen auf
 die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D) folgende Mengenanteile
 (in Gew.-%) aufweist:

thermoplastischer Kunststoff (A) 5 bis 20

Polyethylen (B) 25 bis 5 oder 15 bis 5

Kautschuk (C) 30 bis 50

Weichmacher (D) 40 bis 25 oder 50 bis 25

- 2. A. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Anspruche 1 bie 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungsingredienzien (E) in der 0,02 0,5-fachen Gewichtsmenge beigefügt sind, und zwar bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).
- 3. 5. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der thermoplastische Kunststoff (A) ein Polypropylen auf der Basis eines Homopolymeren, Blockpolymeren oder Copolymeren ist, vorzugsweise in Verbindung mit einer hohen Kristallinität.
- 4. 2. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethylen (B) ein VLDPE mit einer Dichte von 0,88 bis 0,91 g/cm³ bei 20°C und/oder ein ULDPE mit einer Dichte von 0,85 bis 0,88 g/cm³ bei 20°C ist.
- 5. 7. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk (C) ein EPDM-Kautschuk ist, wobei der dritte Monomer vorzugsweise ein Ethyliden-Norbonen ist.
- 6.8. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk (C) einen Vernetzungsgrad > 90 %, vorzugsweise > 95 % aufweist.
- 7. 9. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher (D) ein Weichmacheröl, insbesondere ein paraffinisches Öl mit einem Aromatenanteil < 4 Gew.-%, vorzugsweise ein aromatenfreies paraffinisches Weichmacheröl, ist.

AMENDED SHEET

- 8 18. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Walzen- oder Schneckenextruder der Kautschuk (C) im noch unvulkanisierten Zustand zunächst mit dem Weichmacher (D) und den Mischungsingredienzien (E) vermischt wird, wobei die Mischungsingredienzien vorzugsweise noch keinen Vernetzer bzw. kein Vernetzungssystem enthalten.
- 9.11. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach Anspruch 16, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
 - Einspeisen des unvulkanisierten Kautschuks (C) und der Mischungsingredienzien (E);
 - Aufschmelzen und Dispergieren des Kautschuks (C) sowie der Mischungsingredenzien (E);
 - Zugabe des Weichmachers (D) unter Einmischung in die beiden vorgegebenen Bestandteile (C, E).
- Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach Anspruch 3 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher (D) und die Mischungsingredienzien (E) im ersten Drittel des Walzen- oder Schneckenextruders in den unvulkanisierten Kautschuk (C) eingemischt werden.
- M. 13. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 18 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus dem thermoplastischen Kunststoff (A) und dem unvernetzten Polyethylen (B) nach dem ersten Drittel des Walzen- oder Schneckenextruders zugegeben wird.

- A?. 14. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Walzen- oder Schneckenextruder der Kautschuk (C) im noch unvulkanisierten Zustand im wesentlichen gleichzeitig mit dem thermoplastischen Kunststoff (A), dem unvernetzten Polyethylen (B), dem Weichmacher (D) und den Mischungsingredienzien (E) vermischt wird, wobei die Mischungsingredienzien vorzugsweise noch keinen Vernetzer bzw. Vernetzungssystem enthalten.
- 43.18. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der thermoplastische Kunststoff (A), das unvernetzte Polyethylen (B), der Weichmacher (D) und die Mischungsingredienzien (E) im ersten Drittel des Walzen- oder Schneckenextruders in den unvulkanisierten Kautschuk (C) eingemischt werden.
- Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß ein unvernetzter Kautschuk

 (C) verwendet wird, der in einem rieselfähigen Zustand vorliegt, vorzugsweise in

 Form eines rieselfähigen Pellets oder Granulates.
- Ansprüche 18 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Vermischung der vier Komponenten (A, B, C, D) und der Mischungsingredienzien (E) ohne Vernetzer bzw. Vernetzungssystem nun der Vernetzer bzw. das Vernetzungssystem zugegeben wird, verbunden mit folgenden Verfahrensschritten:
 - Dynamische Vulkanisation des Kautschuks (C) unter hohen Scher- und Dehngeschwindigkeiten;
 - Entgasen der dynamisch vulkanisierten Kunststoffschmelze, insbesondere unter Vakuum;
 - Druckaufbau zum Ausformen des thermoplastischen Vulkanisates.

- 16. 18. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamten Verfahrensschritte in Verbindung mit der Zugabe des Vernetzeres bzw. des Vernetzungssystemes in der zweiten Hälfte des Walzen- oder Schneckenextruders erfolgt.
- Ansprüche 10 bis 18, insbesondere in Verbindung mit den Ansprüchen 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß ein Vernetzer bzw. ein Vernetzungssystem verwendet wird, das einerseits den Kautschuk (C) vernetzt, andererseits die Vernetzung des Poyethylens (B) verhindert, vorzugsweise auf Basis eines Phenolharzes, insbesondere wiederum in Verbindung mit einem Beschleuniger aus Zinndichlorid.
- 18.20. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 10 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungsherstellung der vier Komponenten (A, B, C, D) und der gesamten Mischungsingredienzien (E) im Einstufenprozeß erfolgt.

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationale Anmeldung veröffentlicht nach dem vertkag über die Internationale zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 :

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

LU, MC, NL, PT, SE).

WO 00/49086

C08L 23/16, 91/00, 21/00

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

eintreffen.

24. August 2000 (24.08.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE00/00329

(22) Internationales Anmeldedatum: 3. Februar 2000 (03.02.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 06 002.9

15. Februar 1999 (15.02.99)

Veröffentlicht DE

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen

(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,

(81) Bestimmungsstaaten: HU, JP, PL, US, europäisches Patent

Hannoversche [DE/DE]; AKTIENGESELLSCHAFT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): PHOENIX

Strasse 88, D-21079 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VORTKORT, Jörg [DE/DE]; Wulfsener Strasse 17, D-21442 Toppenstedt (DE). GRÄBNER, Friedrich, Wilhelm [DE/DE]; Jahnstrasse 8, D-21435 Stelle (DE). BONTEMPS, Andre [DE/DE]; Tilemannhöhe 14a, D-21079 Hamburg (DE). VOLKMANN, Stefan [DE/DE]; Südstrasse 7, D-29348 Eschede (DE).

(54) Title: THERMOPLASTIC VULCANIZATE AND ITS METHOD OF PRODUCTION

(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHES VULKANISAT UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG

(57) Abstract

The invention relates to a thermoplastic vulcanizate comprising four components (A, B, C, D), notably: a thermoplastic (A); a substantially non-cross-linked polyethylene (B); an at least partially vulcanized rubber (C); a softener (D); as well as standard blend ingredients (E). The above mixture contains between 5 and 20 % by weight thermoplastic (A), in relation to the sum of the four components (A, B, C, D). The invention also relates to advantageous material parameters and process steps.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein thermoplastisches Vulkanisat, bestehend aus vier Komponenten (A, B, C, D), nämlich: einem thermoplastischen Kunststoff (A), einem im wesentlichen unvernetzten Polyethylen (B), einem mindestens teilvulkanisierten Kautschuk (C) und einem Weichmacher (D); sowie ferner aus üblichen Mischungsingredienzien (E), wobei die Mischung 5 bis 20 Gew.-% thermoplastischen Kunststoff (A) enthält, und zwar bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D). Vorteilhafte Werkstoffparameter wie auch Verfahrensschritte werden vorgestellt.

Š

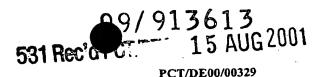
)

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

1							
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakci
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Мопасо	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GB	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Bonin	IE	Trland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CC	Колдо	KR	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz .	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		•
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		•
C7.	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	u	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland .	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 00/49086



-1-

Thermoplastisches Vulkanisat und Verfahren zur Herstellung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein thermoplastisches Vulkanisat.

Thermoplastische Vulkanisate sind ein Blend, bestehend aus einem thermoplastischen Kunststoff und einem vernetzten Elastomeren. Die Vernetzung des Elastomeren geschieht durch dynamische Vulkanisation. Unter dem Begriff dynamische Vulkanisation versteht man ein Verfahren, bei dem der thermoplastische Kunststoff, der Kautschuk und das Vernetzungssystem mastifiziert werden, während der Kautschuk vernetzt. Beispiele für dynamisch vernetzte thermoplastische Elastomere und das Verfahren der dynamischen Vulkanisation sind in den Patenten US-A-4 130 535 und US-A-4 311 628 beschrieben. In der Offenlegungsschrift DE-A-26 32 654 ist ein Blend aus einem thermoplastischen Polyolefin, einem EPDM-Kautschuk und einem beliebigen aus US-A-3 806 558 bekannten Vernetzungssystem beschrieben. Der Kautschuk ist bis zu einem solchen Ausmaß vulkanisiert, daß er nicht mehr als etwa drei Prozent in Cyclohexan bei 23°C extrahierbaren Kautschuk enthält. Die GB-A-2 007 683 beschreibt ein thermoplastisches Elastomer, beinhaltend ein thermoplastisches kristallines Polyolefinharz und vulkanisiertes EPDM. Die Vernetzung des Kautschuks erfolgt mit einem Phenolharz. Der erzielte Vernetzungsgrad ist größer als 97 %. In WO-A-98/58020 wird ferner ein TPE-Blend auf Basis eines thermoplastischen Olefins, eines EPDM-Kautschuks und eines Ethylen-Octen Copolymeren (EOC) beschrieben. Die in dieser Druckschrift vorgestellten thermoplastischen Vulkanisate werden ohne weichmachende Öle hergestellt. Desweiteren wird ein neuartiges Vernetzungssystem eingesetzt. Das Vernetzungssystem besteht aus einem Phenolharz und einem Oxid auf Basis Mg, Pb oder Zn. Dieses System führt dabei zu einem teilweisen Vernetzen des EOC. Nachteilig an dem beschriebenen TPE ist die rezepturbedingte hohe Ölguellung. Desweiteren wird durch ein teilweises Vernetzen des EOC die Fließfähigkeit verschlechtert. Aufgrund des hohen Polymergehaltes ist zudem mit erhöhten Rohstoffkosten zu rechnen.

In der EP-B-0 107 635 wird darauf verwiesen, daß die bis dahin üblichen

Mischverfahren zur Herstellung der dynamisch vulkanisierten thermoplastischen

Elastomere nicht dazu geeignet sind, weiche Mischungen mit guter Extrudierbarkeit

herzustellen. Es wird ein Einstufenverfahren im gleichsinnig drehenden

Doppelschneckenextruder beschrieben, welches bei hohen Schergeschwindigkeiten

> 2000s-1 und einer Verweilzeit < 2 min die Fertigung gut extrudierbarer weicher

thermoplastischer Elastomere ermöglicht.

Die Entwicklung und Produktion von kostengünstigen weichen thermoplastischen Vulkanisaten ist für das weitere Vordringen der TPE in Anwendungsgebiet der klassischen Elastomere besonders wichtig. Unter weichen thermoplastischen Vulkanisaten sollen im folgenden Materialien mit einer Härte kleiner 70 Shore A (dieser Wert bezieht sich auf Messungen an extrudierten Flachprofilen) verstanden werden. Da die Ölaufnahme der Kautschukphase begrenzt ist, lassen sich durch die Zugabe von Weichmacherölen minimal Härten von ca. 50 Shore A bei thermoplastischen Vulkanisaten auf Basis EPDM/PP erreichen (EP-A-0 757 077). Bereits in diesem Härtebereich führt der zunehmende Ölanteil zu einem Abfall der mechanischen Eigenschaften und zu erhöhten Fogging-Werten. Auch ein Ausschwitzen des Öles an die Formteiloberfläche ist möglich. Folgende Daten sollen hier beispielhaft erwähnt werden. Bezogen auf 100 Teile Kautschuk enthält ein thermoplastisches Vulkanisat mit einer Härte von 50 Shore A ca. 150 bis 200 Teile Öl. Um den verfahrenstechnischen Aufwand beim Einmischen des Weichmacheröles in einem wirtschaftlich vertretbaren Rahmen zu halten, werden bevorzugt ölverstreckte EPDM-Kautschuke eingesetzt. Ein Nachteil ist aber auch hierbei, daß die ölverstreckten EPDM-Typen im Verhältnis zu den unverstreckten EPDM-Typen teurer sind. Die am Markt erhältlichen mit 75 bzw. 100 Teilen ölverstreckten EPDM-Typen enthalten zudem aromatenhaltige Weichmacheröle, so daß bei Bewitterung eine Verfärbung eintritt. Besonders problematisch ist daher die Herstellung von hellen, weichen thermoplastischen Vulkanisaten. Bei den am Markt vorhandenen dynamischen Vulkanisaten auf Basis EPDM/PP kann die Verfärbung nur durch ein in entsprechend großen rohstoffseitigen Aufwand begrenzt, aber nicht komplett unterbunden werden.

Die Zugabe von Styrolblockcopolymeren, die ebenfalls zu einer Reduzierung der Härte führt, ist teuer und reduziert zudem die Bewitterungsstabilität.

In der nachfolgend aufgeführten Patentliteratur werden Rezepturen und Verfahrensvarianten vorgestellt, die die Fertigung von thermoplastischen Vulkanisaten erlauben. In der EP-A-0 757 077 ist ein sehr weiches thermoplastisches Vulkanisat (< 60 Shore A, bevorzugt < 45 Shore A) beschrieben. Dieses Vulkanisat besteht aus zwei vulkanisierten Kautschuken EPDM und BR bzw. SBR bzw. CR und einer größeren Menge Prozeßöl. Die vulkanisierten Kautschuke liegen als fein verteilte disperse Phase in der Thermoplastmatrix vor. In WO-A-97/39059 wird ein weiches thermoplastisches Vulkanisat mit teilvernetzer Kautschukphase vorgestellt, welches bevorzugt aus einem thermoplastischen Polyethylen oder Polypropylen (Homo- bzw. Copolymer), einem amorphen Polypropylen und einem EPDM bzw. BR-Kautschuk besteht. Die Zugabe des amorphen Polypropylen findet bevorzugt erst nach der dynamischen Vulkanisation des Kautschuks statt.

Da die bisher bekannten thermoplastischen Vulkanisate mit den Nachteilen eines höheren verfahrenstechnischen Aufwandes und/oder hohen Kosten verbunden sind, liegt nun der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein kostengünstigeres, weiches thermoplastisches Vulkanisat zu entwickeln, welches eine geringere Verfärbungsneigung bei Bewitterung aufweist.

Gelöst wird diese Aufgabe gemäß Patentanspruch 1 durch ein thermoplastisches Vulkanisat mit einer Zusammensetzung gemäß Patentanspruch 1, wobei in den Patentansprüchen 2 bis 9 zweckmäßige Werkstoffparameter genannt sind.

Darüber hinaus besteht die Aufgabe der Erfindung darin, das erfindungsgemäße thermoplastische Vulkanisat ohne erhöhten verfahrenstechnischen Aufwand herzustellen.

In di s m Zusammenhang beinhalten die Patentansprüche 10 bis 20 zweckmäßige Verfahrensschritte.

Das erfindungsgemäße thermoplastische Vulkanisat und das Verfahren zu seiner Herstellung wird nun im folgenden näher beschrieben.

Gemäß Patentanspruch 1 besteht das thermoplastische Vulkanisat aus vier Komponenten (A, B, C, D), nämlich:

- einem thermoplastischen Kunststoff (A);
- einem im wesentlichen unvernetzten Polyethylen (B);
- einem mindestens teilvulkanisierten Kautschuk (C) und
- einem Weichmacher (D);

sowie ferner aus üblichen Mischungsingredienzien (E), wobei nun die einzelnen Werkstoffgruppen detaillierter vorgestellt werden.

Thermoplastischer Kunststoff (A)

Verwendet werden können hier beliebige thermoplastische Kunststoffe, beispielsweise Polystyrol, Polyamid, Polyester oder Polypropylen, u.a. in Form von Kunststoffgemischen. Der bevorzugt eingesetzte Kunststoff ist ein Polypropylen auf der Basis eines Homopolymeren, Blockpolymeren oder Copolymeren, vorzugsweise wiederum in Verbindung mit einer hohen Kristallinität.

Der Anteil des thermoplastischen Kunststoffes beträgt 5 bis 20 Gew.-%, und zwar bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

Unvernetztes Polyethylen (B)

Das im wesentlichen unvernetzte Polyethylen ist vorzugsweise ein VLDPE (Very Low Densitiy Polyethylen) mit einer Dichte von 0,88 bis 0,91 g/cm³ bei 20°C und/oder ein ULDPE (Ultra Low Density Polyethylen) mit einer Dichte von 0,85 bis 0,88 g/cm³ bei 20°C.

Der Anteil des unvernetzten Polyethylens b trägt zw ckmäßigerweise 5 bis 25 Gew.-% bzw. 5 bis 15 Gew.-%, und zwar ebenfalls bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

Vulkanisierter Kautschuk (C)

Eingesetzt werden können verschiedene Kautschuktypen, beispielsweise auf Basis Naturkautschuk (NR), Butylkautschuk (BR), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Nitrilkautschuk (NBR) oder eines Etyhlen-Propoylen-Dien-Mischpolymerisates (EPDM), wobei auf die Verträglichkeit mit dem thermoplastischen Kunststoff (A) zu achten ist, insbesondere in bezug auf die Phaseninversion.

Der eingesetzte Kautschuk ist bevorzugt ein EPDM-Kautschuk. Der dritte Monomer kann Hexadien-1,4, Dicylopentadien oder insbesondere Ethyliden-Norbonen sein.

Der mindestens teilvulkanisierte Kautschuk (C) weist zweckmäßigerweise einen Verneztungsgrad > 90 %, insbesondere > 95 %, auf. Eine Methode zur Bestimmung des Vernetzungsgrades wird in dem Patent US-A-4 311 628 beschrieben.

Der bevorzugte Mengenanteil des Kautschuks beträgt 30 bis 50 Gew.-%, und zwar ebenfalls bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

Weichmacher (D)

Zum Verstrecken des Kautschuks kann jeder geeignete Weichmacher eingesetzt werden. Zum Verstrecken des EPDM-Kautschuks werden insbesondere paraffinische oder naphthalische Öle verwendet. In diesem Zusammenhang ist das Weichmacheröl zweckmäßigerweise ein paraffinisches Öl mit einem Aromatenanteil < 4 Gew.-%, und zwar bezogen auf die Gesamtmasse des Weichmachers. Insbesondere wird jedoch ein aromatenfreies paraffinisches Weichmacheröl verwendet.

Der Mengenanteil an Weichmacher beträgt bevorzugt 25 bis 40 Gew.-% bzw. 25 bis 50 Gew.-%, und zwar wiederum bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

THIS PAGE BLANK (USF.

Mischungsingredienzien (E)

Ein wesentlicher Bestandteil ist der Vernetzer bzw. das Vernetzungssystem, das zusätzlich Vernetzungshilfsmittel (z.B. Beschleuniger) beinhaltet. Vorzugsweise wird ein Vernetzer bzw. ein Vernetzungssystem auf Basis eines Phenolharzes verwendet, insbesondere in Verbindung mit einem Beschleuniger aus Zinndichlorid. Damit wird einerseits ein hoher Vernetzungsgrad des Kautschuks (C) erreicht und andererseits eine Vernetzung des Polyethylens (B) verhindert.

Zumeist enthalten die Mischungsingredienzien ferner einen Füllstoff sowie Additive, wobei bezüglich der Additive beispielsweise Alterungsschutzmittel, UV-Stabilisatoren, UV-Absorber, Farbpigmente, Flammschutzmittel, Fließmittel und/oder Prozeßhilfsmittel zu nennen sind.

Die Mischungsingredienzien sind zweckmäßigerweise in der 0,02 bis 0,5-fachen Gewichtsmenge beigefügt, und zwar bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

Im folgenden werden nun die bevorzugten Verfahrensschritte zur Herstellung des erfindungsgemäßen thermoplastischen Vulkanisates beschrieben, und zwar in Form der beiden Varianten (u, v).

Variante (u)

- Zunächst werden der noch unvulkanisierte Kautschuk (C) und die Mischungsingredienzien (E) ohne Vernetzer bzw. Vernetzungssystem in einen kontinulerlich arbeitenden Walzen- oder Schneckenextruder eingegeben. Der unvernetzte Kautschuk liegt dabei in einem rieselfähigen Zustand vor, vorzugsweise in Form eines rieselfähigen Pellets oder Granulates.
- Nun werden der unvulkanisierte Kautschuk (C) sowie di Mischungsingr dienzien
 (E) aufgeschmolzen und dispergiert.

- Anschließend erfolgt die Zugabe des Weichmachers (D) unter Einmischung in die beiden vorgegebenen Bestandteile (C, E).
- Der Weichmacher (D) und die Mischungsingredienzien (E) werden dabei bevorzugt im ersten Drittel des Walzen- oder Schneckenextruders in den unvulkanisierten Kautschuk (C) eingemischt.
- Nun erfolgt die Zugabe des Gemisches aus dem thermoplastischen Kunststoff (A) und dem unvernetzten Polyethylen (B), wobei die Zugabe dieses Gemisches insbesondere nach dem ersten Drittel des Walzen- oder Schneckenextruders erfolgt. Dabei tritt ein Aufschmelzen und Dispergieren der Komponenten (A, B) unter Homogenisierung der Schmelze ein.
- Anschließend wird der Vernetzer bzw. das Vernetzungssystem zugegeben, wobei die dynamische Vulkanisation des Kautschuks (C) unter hohen Scher- und Dehngeschwindigkeiten, die mindestens 100 s⁻¹, insbesondere 500 bis 1500 s⁻¹, betragen, erfolgt. Ferner ist mit diesem Verfahrensschritt ein Entgasen der dynamisch vulkanisierten Kunststoffschmelze, insbesondere unter Vakuum, und der anschließende Druckaufbau zum Ausformen des thermoplastischen Vulkanisates verbunden. Der gesamte hier geschilderte Verfahrensschritt erfolgt bevorzugt in der zweiten Hälfte des Walzen- oder Schneckenextruders.
- Abschließend wird üblicherweise das ausgeformte thermoplastische Vulkanisat nach dem Abkühlen granuliert.

Variante (v)

Nach einer weiteren Variante wird in einem Walzen- oder Schneckenextruder der Kautschuk (C) im noch unvulkaniserten Zustand im wesentlichen gleichzeitig mit dem thermoplastischen Kunststoff (A), dem unvernetzten Polyethylen (B), dem Weichmacher (D) und den Mischungsingredienzien (E) vermischt, jedoch ohne den Vernetzer bzw. das Vernetzungssyst m. Die Einmischung erfolgt auch hier bevorzugt im ersten Drittel des Walzen- oder Schn ckenextruders.

Hinsichtlich der Zugabe des Vernetzers bzw. des Vernetzungssystems und der dynamischen Vulkanisation und der Folgeschritte wird auf die Beschreibung der Variante (u) verwiesen.

Unabhängig von den beiden Varianten (u, v) erfolgt die Mischungserstellung der vier Komponenten (A, B, C, D) und der gesamten Mischungsingredienzien (E) im Einstufenprozeß.

Anhand von experimentellen Daten wird nachfolgend das erfindungsgmäße thermoplastische Vulkanisat und das Verfahren beispielsweise beschrieben.

Als Versuchslinie wurde ein Berstorff Doppelschneckenextruder ZE 25 mit einer Länge von 54 D und gleichsinnig drehenden Schnecken eingesetzt. Die maximal mögliche Schneckendrehzahl beträgt 500 min⁻¹. Die EPDM-Pellets (A) und die übrigen Mischungsingredienzien (E) einschließlich Zinndichlorid als Beschleuniger, jedoch ohne Vernetzer, werden in die Einzugsöffnung des Extruders dosiert. Nach dem Aufschmelzen der Kautschukphase wird der Weichmacher (D) eingespritzt und im ersten Drittel des Extruders eingemischt. Weiter stromabwärts wird das Gemisch aus Polypropylen (A) und Polyethylen (B) zugeführt. Nach dem Aufschmelzen und Homogenisieren der Kunststoffschmelze wird das Phenolharz zugegeben. Im Rahmen einer verfahrenstechnischen Alternative kann an dieser Stelle auch ein Vernetzungssystem, hier umfassend das Phenolharz und das Zinndichorid, zudosiert werden. In der zweiten Hälfte des Extruders erfolgt die dynamische Vulkanisation der Kautschukphase, das Entgasen der Schmelze und der Druckaufbau zum Ausformen. Der Massestrang wird in einem Wasserbecken abgekühlt und anschließend granuliert.

Das Granulat wurde 3 h bei 80°C getrocknet und anschließend auf einer Spritzgießmaschine zu Prüfkörpern verarbeitet.

In der Tabelle 1 sind beispielhaft einige Mischungsrezepturen zusammengestellt. In der Tab Ile 2 sind ferner einige Materialdaten der Referenzmischungen und der erfindungsgemäßen Mischungen dargestellt. Für die gemessenen Shore Härt n ist zu beachten, daß die an einem spritzgegossenen Prüfkörper ermittelten Härten

)

erfahrungsgemäß 3 bis 5 Punkte über den an extrudierten Flachprofilen gemessenen Werten liegen. Die Mischung I stellt die Ausgangsbasis der Untersuchungen dar. Die: mit 100 Teilen paraffinischen Weichmacheröl verstreckte Mischung ohne VLDPE weist eine Härte von 70 Sh A auf. Die Referenzmischungen II und III wurden durch weitere Zugabe des paraffinischen Öles weicher eingestellt. Aufgrund des hohen Olanteiles mußten diese Mischungen mit einem Zweistufenprozeß hergestellt werden. Die Härte der mit 125 Teilen Öl verstreckten Referenzmischung II beträgt 65 Sh A bzw. 62 Sh A bei der Referenzmischung III mit 150 Teilen Öl. Die erfindungsgemäßen Mischungen IV und V wurden mit 100 Teilen Öl verstreckt. Bei den erfindungsgemäßen Mischung IV und V wurde im Vergleich zu den Mischungen I bis III ein Teil des Polypropylens durch VLDPE ersetzt. Gegenüber Mischung I sind die Mischungen IV und V bei gleichem Ölanteil 10 bzw. 13 Sh A weicher. Die Festigkeit der erfindungsgemäßen Mischung V ist mit dem Wert der härteren Mischung II vergleichbar. Bei Mischung IV wurde der Anteil der thermoplastischen Phase von 50 auf 60 Teile erhöht. Hierdurch konnte die Prozeßsicherheit bei der Herstellung des thermoplastischen Vulkanisates erhöht werden, ohne die Härte der Mischung wesentlich ansteigen zu lassen. Die Härte dieser erfindungsgemäßen Mischung IV liegt 10 Shore unter der Mischung I. Die Zug- und Druckverformungswerte der erfindungsgemäßen Mischungen IV und V sind vergleichbar oder besser als bei den Referenzmischungen I bis III.

Das erfindungsgemäße thermoplastische Vulkanisat weist eine angenehme gummiähnliche Haptik auf. Die Festigkeiten liegen über dem Niveau gleichharter ausschließlich mit Öl gestreckter thermoplastischer Vulkanisate. Durch die teilweise Substitution des Weichmachers (D) durch unvernetztes Polyethylen (B) bei gleichzeitiger Reduzierung des Polypropylensanteils (A) ist es möglich, auch weiche thermoplastische Vulkanisate kostengünstig im Einstufenprozeß auf einem Schneckenoder Walzensystem herzustellen. Besonders durch den Einsatz eines unverstreckten rieselfähigen EPDM's, insbesondere wiederum in Verbindung mit einem aromatenfreien Weichmacheröl, lassen sich kostengünstige, weiche, helle, bewitterungsstabile thermoplastische Vulkanisate herstellen.

Die durchgeführten Untersuchungen haben zudem gezeigt, daß das neuartige thermoplastische Vulkanisat auch erhebliche Vorteile bei der Prozeßsicherheit im Compoundierverfahren bietet.

Die Morphologieumwandlung von der Phase-Phase-Morphologie (unvernetzer Kautschuk – thermoplastischer Kunststoff) in die Teilchen-Matrix-Morphologie (vulkanisierter Kautschuk – thermoplastischer Kunststoff) während der dynamischen Vulkanisation wird durch das Viskositätsverhältnis und das Massenverhältnis der Kautschukphase zur Thermoplastphase bestimmt. Besonders bei den weichen thermoplastischen Vulkanisaten wird die Morphologieumwandlung während der dynamischen Vulkanisation durch den geringen Thermoplastanteil zunehmend schwieriger. Durch die Zugabe von Poylethylen (B) bei gleichzeitiger Reduzierung des Polypropylen-Anteils (A) läßt sich ein weicheres thermoplastisches Vulkanisat bei gleichbleibend hoher Prozeßsicherheit herstellen. Da das Polyethylen (B) im wesentlichen unvernetzt vorliegt, weist das erfindungsgemäße thermoplastische Vulkanisat eine gute Fließfähigkeit auf.

Tabelle 1

Rezeptur-Nr		-	=	=	\		^	
*	O.	pbw	pbw	wqd	мqd	%	mqd	%
Polypropylen		20	20	90	32	13,46	30	12
VLDPE		1	•	•	25	9,62	20	۵
EPDM-Kautschuk 1	-	100	100	100	100	38,46	100	40
Weichmacher 10	10	100	125	150	100	38,46	100	40
Füllstoff u. Additive 3	e	36	36	98	36		36	
Zinndichlorid 1			-	_	-		-	•
Phenolharz		9	6	6	9		ၑ	
Summe 29	26	293	318	343	303		293	
	ŀ	l						

pbw = parts by weight

% = Gewichtsprozent

Eingesetzte Rohstoffe:

EPDM-Kautschuke: Royalene IM 7100 / Buna EPG 6470C

VLDPE: Clearflex MQFO / Clearflex MPDO

Polypropylen: Eltex P HF 100 / Moplen Q 30 P

Weichmacher: Tudalen 9246 / Enerpar M 1930

Füllstoff: Barytmehl N 903 /-Polestar 200 R

Additive: Irganox 1010 / Irganox 1135 / Tinuvin 770 / Chemasorb 944

Phenolharz: SP 1045

.7

Tabelle 2

Kennwerte der Mischungen I - V

Rezeptur-Nr:		1	11	111	N	>
Härte Shore A	[Skt]	02	<u> </u>	62	09	25
Reißfestigkeit	[N/mm ²]	4,3	3,3	2,8	3,4	3,2
Reißdehnung	[%]	233	229	209	180	196
DVR (25%/22h/RT)	[%]	21	22	21	19	16
DVR (25%/22h/70°C)	[%]	33	34	35	37	31
DVR (25%/22h/100°C)	[%]	44	41	44	40	33
ZVR (25%/22h/RT)	[%]	ı	23	22	22	18

Patentansprüche

- 1. Thermoplastisches Vulkanisat, bestehend aus vier Komponenten (A, B, C, D), nämlich:
 - einem thermoplastischen Kunststoff (A),
 - einem im wesentlichen unvernetzten Polyethylen (B),
 - einem mindestens teilvulkanisierten Kautschuk (C) und
 - einem Weichmacher (D);

sowie ferner aus üblichen Mischungsingredienzien (E), wobei die Mischung 5 bis 20 Gew.-% thermoplastischen Kunststoff (A) enthält, und zwar bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

2. Thermoplastisches Vulkanisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung bezüglich der vier Komponenten (A, B, C, D) folgende Mengenanteile aufweist:

thermoplastischer Kunststoff (A)	5	bis	20 Gew%
Polyethylen (B)	25	bis	5 Gew%
Kautschuk (C)	30	bis	50 Gew%
Weichmacher (D)	40	bis	25 Gew%

 Thermoplastisches Vulkanisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung bezüglich der vier Komponenten (A, B, C, D) folgende Mengenanteile aufweist:

thermoplastischer Kunststoff (A)	5	bis	20 Gew%
Polyethylen (B)	15	bis	5 Gew%
Kautschuk (C)	30	bis	50 Gew%
Weichmacher (D)	50	bis	25 Gew%

. .

- 4. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungsingredienzien (E) in der 0,02 0,5-fachen Gewichtsmenge beigefügt sind, und zwar bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).
- 5. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der thermoplastische Kunststoff (A) ein Polypropylen auf der Basis eines Homopolymeren, Blockpolymeren oder Copolymeren ist, vorzugsweise in Verbindung mit einer hohen Kristallinität.
- 6. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethylen (B) ein VLDPE mit einer Dichte von 0,88 bis 0,91 g/cm³ bei 20°C und/oder ein ULDPE mit einer Dichte von 0,85 bis 0,88 g/cm³ bei 20°C ist.
- 7. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk (C) ein EPDM-Kautschuk ist, wobei der dritte Monomer vorzugsweise ein Ethyliden-Norbonen ist.
- 8. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk (C) einen Vernetzungsgrad > 90 %, vorzugsweise > 95 %, aufweist.
- Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher (D) ein Weichmacheröl, insbesondere ein paraffinisches Öl mit einem Aromatenanteil < 4 Gew.-%, vorzugsweise ein aromatenfreies paraffinisches Weichmacheröl, ist.

THIS PAGE BLANK INDER

- 10. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Walzen- oder Schneckenextruder der Kautschuk (C) im noch unvulkanisierten Zustand zunächst mit dem Weichmacher (D) und den Mischungsingredienzien (E) vermischt wird, wobei die Mischungsingredienzien vorzugsweise noch keinen Vernetzer bzw. kein Vernetzungssystem enthalten.
- 11. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
 - Einspeisen des unvulkanisierten Kautschuks (C) und der Mischungsingredienzien (E);
 - Aufschmelzen und Dispergieren des Kautschuks (C) sowie der Mischungsingredenzien (E);
 - Zugabe des Weichmachers (D) unter Einmischung in die beiden vorgegebenen Bestandteile (C, E).
- 12. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher (D) und die Mischungsingredienzien (E) im ersten Drittel des Walzen- oder Schneckenextruders in den unvulkanisierten Kautschuk (C) eingemischt werden.
- 13. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus dem thermoplastischen Kunststoff (A) und dem unvernetzten Polyethylen (B) nach dem ersten Drittel des Walzen- oder Schneckenextruders zugegeben wird.

- 14. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Walzen- oder Schneckenextruder der Kautschuk (C) im noch unvulkanisierten Zustand im wesentlichen gleichzeitig mit dem thermoplastischen Kunststoff (A), dem unvernetzten Polyethylen (B), dem Weichmacher (D) und den Mischungsingredienzien (E) vermischt wird, wobei die Mischungsingredienzien vorzugsweise noch keinen Vernetzer bzw. Vernetzungssystem enthalten.
- 15. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der thermoplastische Kunststoff (A), das unvernetzte Polyethylen (B), der Weichmacher (D) und die Mischungsingredienzien (E) im ersten Drittel des Walzen- oder Schneckenextruders in den unvulkanisierten Kautschuk (C) eingemischt werden.
- 16. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß ein unvernetzter Kautschuk (C) verwendet wird, der in einem rieselfähigen Zustand vorliegt, vorzugsweise in Form eines rieselfähigen Pellets oder Granulates.
- 17. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Vermischung der vier Komponenten (A, B, C, D) und der Mischungsingredienzien (E) ohne Vernetzer bzw. Vernetzungssystem nun der Vernetzer bzw. das Vernetzungssystem zugegeben wird, verbunden mit folgenden Verfahrensschritten:
 - Dynamische Vulkanisation des Kautschuks (C) unter hohen Scher- und Dehngeschwindigkeiten;
 - Entgasen der dynamisch vulkanisierten Kunststoffschmelze, insbesondere unter Vakuum;
 - Druckaufbau zum Ausformen des thermoplastischen Vulkanisates.

- 18. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamten Verfahrensschritte in Verbindung mit der Zugabe des Vernetzeres bzw. des Vernetzungssystemes in der zweiten: Hälfte des Walzen- oder Schneckenextruders erfolgt.
- 19. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 10 bis 18, insbesondere in Verbindung mit den Ansprüchen 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß ein Vernetzer bzw. ein Vernetzungssystem verwendet wird, das einerseits den Kautschuk (C) vernetzt, andererseits die Vernetzung des Poyethylens (B) verhindert, vorzugsweise auf Basis eines Phenolharzes, insbesondere wiederum in Verbindung mit einem Beschleuniger aus Zinndichlorid.
- 20. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 10 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungsherstellung der vier Komponenten (A, B, C, D) und der gesamten Mischungsingredienzien (E) im Einstufenprozeß erfolgt.